

京都大学国際融合創造センター ○山口伸也・上林みやこ

張敬東・小山宗孝

1 緒 言

数ナノから数百ナノメートルの大きさの金属ナノ粒子は、特異的な光学的・電氣的・磁氣的特性や触媒作用を有するため、近年注目を集めている。このような金属ナノ粒子特有の性質を新規機能性材料や各種デバイスとして有効に利用するためには、材料表面にナノ粒子を分散して固定する方法の確立が重要である。特に金ナノ粒子は、生体関連物質との高い親和性を有するので、その修飾界面はセンシングデバイスとしての応用も期待できる。

従来、金ナノ粒子の化学的な表面固定化法としては、架橋試薬を用いる方法が一般的であった。具体的には、金と強い親和性を示すチオールやアミノ基、シアノ基を一方の末端に持ち、もう一方の末端には基板と結合しないしは親和性を有する炭化水素分子を用いて、その単分子集積層を介在して基板に金ナノ粒子を固定化する方法がこれまで用いられてきた。

しかし、この場合、金ナノ粒子の特性は架橋試薬によって強く影響されるうえ、基板によっては固定化法が非常に煩雑になったり、困難であったり、というような問題点があった。

そこで本研究では、金ナノ粒子を基板表面に分散して固定化し、さらに構造を成長させることを目的として検討を行った。特に、溶液中でのナノ粒子の調製法として報告されている核種成長 (Seed and Growth) 法を応用することにより、基板表面に金ナノ粒子核を付着させたのち、ナノ粒子を構造成長させることに成功したので報告する。

2 実 験

核種成長法では、まず、核種溶液中に洗浄した基板を一定時間浸漬した。この種核溶液は、 HAuCl_4 とクエン酸を含む水溶液に NaBH_4 を加えて 2 時間攪拌したものであり、これにより金イオンが還元され粒径 4 nm 程度 of 金ナノコロイド溶液が調製できる。この核種溶液中に基板を静置することで、核となる金ナノ粒子を付着させた。

次に、基板を核種溶液から取り出し表面を洗浄したのち、成長溶液中に一定時間浸漬した。成長溶液は、 HAuCl_4 とセチルトリメチルアンモニウムブロマイド (CTAB) を含む溶液にアスコルビン酸を添加した溶液であり、それ自体では金は還元生成しないが、核種溶液を添加すると核を中心として金ナノ粒子が成長する。今回は、核種溶液中で処理した基板を成長溶液中に浸漬することで、付着した核を構造成長させることを試みた。

核種成長法によってナノ粒子を構造成長させた基板表面は、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) で観察した。

3 結 果

Fig. 1 に、核種溶液中に浸漬後、洗浄・乾燥して測定した ITO 基板の FE-SEM 像を示す。ITO 結晶の凹凸の上に若干不明瞭ではあるが、微小なナノ粒子が付着している様子が観察できた。

この ITO 基板を、成長溶液中に 24 時間浸漬して得られた FE-SEM 像を Fig. 2 に示す。ITO 基板上に金のナノ結晶が 60–80 nm の大きさまで成長している様子が明瞭に観測できた。

この結果、核種成長法によって基板を二液に順に浸漬するだけで、金ナノ粒子を基板上に固定化し、構造を成長させることがわかった。また、核種溶液中への浸漬により付着した金ナノ粒子核は、基板を超純水中で 1 分間超音波にかけても脱離しない程度の力で固定されており、成長後の金ナノ粒子も同程度強固に固定化されていた。

さらに、成長したナノ結晶の形状を、従来の架橋試薬による固定化法と比較した。その結果、架橋試薬で修飾した表面上では、チオールとの強い相互作用によるためかナノ構造が平坦に成長するのに対して、今回の方法では、金ナノ粒子が結晶的に構造成長することが明らかになった。

これら金ナノ粒子の固定化と成長構造に関して、各溶液への浸漬時間が及ぼす影響なども併せて報告する。

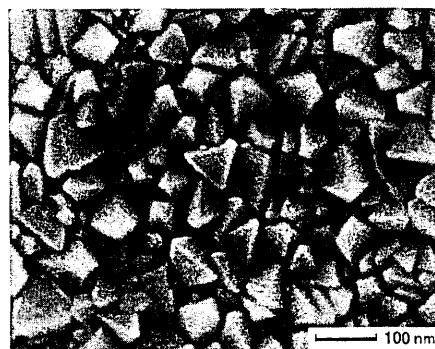


Fig.1 FE-SEM image of ITO with small gold nanoparticles.

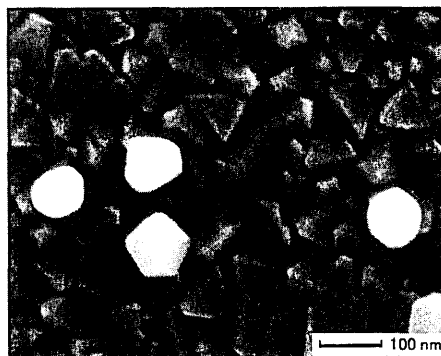


Fig.2 FE-SEM image of grown gold nanoparticles on ITO.